

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010543946

WPI Acc No: 1996-040899/199605

XRAM Acc No: C96-013827

XRPX Acc No: N96-034333

Electronic thin layer constructional unit - has improved electrode layers of electrically conducting oxide cpds. which adheres better, electrically conducts well and show no appearance of fatigue

Patent Assignee: PHILIPS PATENTVERWALTUNG GMBH (PHIG ); PHILIPS ELECTRONICS NV (PHIG ); PHILIPS GLOEILAMPENFAB NV (PHIG ); US PHILIPS CORP (PHIG )

Inventor: BRAND H; JUNGK H; KLEE M K

Number of Countries: 006 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4421007	A1	19951221	DE 4421007	A	19940618	199605 B
EP 689249	A2	19951227	EP 95201577	A	19950614	199605
JP 8045781	A	19960216	JP 95151946	A	19950619	199617
EP 689249	A3	19970910	EP 95201577	A	19950614	199746
US 5995359	A	19991130	US 95492467	A	19950619	200003
			US 97859796	A	19970519	

Priority Applications (No Type Date): DE 4421007 A 19940618

Cited Patents: -SR.Pub; 2.Jnl.Ref; EP 495114; DEP 609081; PUS 5164808; XWO 9321637

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4421007	A1	9	H01G-004/08	
US 5995359	A		H01G-004/008	CIP of application US 95492467
EP 689249	A2 G	12	H01L-029/43	
	Designated States (Regional):		DE FR GB NL	
JP 8045781	A	10	H01G-004/33	
EP 689249	A3		H01G-004/08	

Abstract (Basic): DE 4421007 A

The electronic thin layer constructional unit comprises a substrate, electrode layers for a lower electrode, a top electrode and opt. one or several electrodes in between, and functional layers in between. The electrode layers contain electrically conducting, oxide cpds.. At least one electrode layer comprises TiO<sub>x</sub>, with 1 at most x at most 2, EuO<sub>x</sub> with 1 at most x at most 2, Li<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrVO<sub>3</sub>, Er<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> with 0.65 at most x at most 0.92, RbWO<sub>3</sub>, Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>P<sub>8</sub>W<sub>32</sub>O<sub>112</sub> with A = K, Rb, Tl, Na<sub>x</sub>TayW<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> with x = 0.64 and x-y = 0.18, Na<sub>1-x</sub>SrxNbO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, CeTiO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>SrxVO<sub>3</sub>, SrCoO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, BaRuO<sub>3</sub>, BaPbO<sub>3</sub>, SrMoO<sub>3</sub>, Sr<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>BaCu<sub>5</sub>O<sub>13-x</sub>, La<sub>2-x</sub>SrxCuO<sub>4</sub>-delta, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-delta</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub>, Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub>, Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, La<sub>4</sub>BaCu<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, Gd<sub>1-x</sub>SrxVO<sub>3</sub>, CaCrO<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub>, EuNbO<sub>3</sub>, SrIrO<sub>3</sub>, CaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>3</sub>, Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, RhO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>x</sub>, with 1.5 at most x at most 2, IrO<sub>x</sub>, with 1.5 at most x at most 2, SnO<sub>2-d</sub>, La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, M<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7-d</sub> with M = Tm, Lu, M<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with M = Nd, Sm, Gd, Lu<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Tl<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>7-d</sub>, K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>, Rb<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>, M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with M = Cu, Na, Mo<sub>17</sub>O<sub>47</sub> or Tl<sub>2</sub>O<sub>3-d</sub> or physical mixts. and/or solid solns. with each other or up to 50 wt.% of additional cpds. or metals.

Also claimed is a process for mfg. an electronic thin layer constructional unit as above in which one or several electrode layers are produced by coating a substrate or a functional intermediary layer with pure solns., sols. or suspensions contg. starting cpds. for the

electrically conducting oxide cpds. in organic solvent, using a wet chemical deposition process and then thermal treatment to form the electrically conducting oxide cpds..

USE - The constructional unit can be a discrete constructional unit or a multifunctional multicomponent system such as a non-aligned ferroelectric memory, dynamic read-write memory with selective access, integrated capacitors, thin layer actuators, thin layer resistances, piezoelectric sensors, piezoelectric transducers, pyroelectric sensors, electro-optical constructional units or modules with integrated passive constructional units (ICM).

ADVANTAGE - The electronic thin layer constructional unit has improved electrode layers which adhere better, electrically conduct well and show no appearance of fatigue.

Dwg.0/0

Title Terms: ELECTRONIC; THIN; LAYER; CONSTRUCTION; UNIT; IMPROVE; ELECTRODE; LAYER; ELECTRIC; CONDUCTING; OXIDE; COMPOUND; ADHERE; ELECTRIC ; CONDUCTING; WELL; SHOW; NO; APPEAR; FATIGUE

Derwent Class: L03; U12; U14; V01

International Patent Class (Main): H01G-004/008; H01G-004/08; H01G-004/33; H01L-029/43

International Patent Class (Additional): C23C-022/00; C23C-022/82; C23C-026/00; H01C-007/00

File Segment: CPI; EPI

?



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 689 249 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95201577.4

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01L 29/43

(22) Anmeldetag: 14.06.95

(33) Priorität: 18.06.94 DE 4421007

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.12.95 Patentblatt 95/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB NL

(71) Anmelder: Philips Patentverwaltung GmbH  
Röntgenstrasse 24  
D-22335 Hamburg (DE)

(84) DE

(71) Anmelder: Philips Electronics N.V.  
Groenewoudseweg 1  
NL-5621 BA Eindhoven (NL)

(84) FR GB NL

(72) Erfinder: Klee, Mareike Katharine, Dr., c/o

Philips  
Patentverwaltung GmbH,  
Wendenstrasse 35c  
D-20097 Hamburg (DE)  
Erfinder: Brand, Hans-Wolfgang, c/o Philips  
Patentverwaltung GmbH,  
Wendenstrasse 35c  
D-20097 Hamburg (DE)  
Erfinder: Jungk, Hans-Otto, c/o Philips  
Patentverwaltung GmbH,  
Wendenstrasse 35c  
D-20097 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: Walz, Erich et al  
Philips Patentverwaltung GmbH,  
Röntgenstrasse 24  
D-22335 Hamburg (DE)

### 54) Elektrodenschicht für elektronisches Bauteil und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft ein elektronisches Bauteil, z.B. diskrete Bauelemente oder multifunktionelle Mehrkomponentensysteme wie nichtflüchtige ferro-elektrische Speicher, dynamische Schreib-Lese-Speicher mit wahlfreiem Zugriff, integrierte Kondensatoren, Dünnschichtaktuatoren, Dünnschichtwiderstände, piezoelektrische Sensoren, piezoelektrische Wandler, pyroelektrische Sensoren, elektrooptische Bauelemente oder Module mit integrierten passiven Bauelementen (ICM) mit einem Substrat, mit Elektrodenschichten für Unterelektrode, Deckelektrode und gegebenenfalls ein oder mehreren Zwischenelektroden und mit funktionellen Zwischenschichten, wobei die Elektrodenschichten elektrisch leitende, oxidative Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrodenschicht aus TiO<sub>x</sub> mit 1≤x≤2, EuO<sub>x</sub> mit 1≤x≤2, LiTi<sub>2</sub>O<sub>x</sub>, LiV<sub>2</sub>O<sub>x</sub>, SrVO<sub>3</sub>, Er<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> mit 0,65≤x≤0,92, RbWO<sub>3</sub>, Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>P<sub>8</sub>W<sub>32</sub>O<sub>112</sub> mit A=K,Rb,Tl, Na<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>W<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> mit x = 0,64 und x-y = 0,18, Na<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>, LaTiO<sub>3</sub>, Ce-TiO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>, SrCoO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, BaRuO<sub>3</sub>, BaPbO<sub>3</sub>, SrMoO<sub>3</sub>, Sr<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>,

La<sub>4</sub>BaCu<sub>5</sub>O<sub>13-x</sub>, La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub>, Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, TlBa<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub>, Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub>, La<sub>4</sub>BaCu<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>, CaCrO<sub>3</sub>, SrFeO<sub>3</sub>, EuNbO<sub>3</sub>, SrIrO<sub>3</sub>, CaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>3</sub>, Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, RhO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>x</sub> mit 1,5≤x<2, IrO<sub>x</sub> mit 1,5≤x≤2, SnO<sub>2-x</sub>, La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, M<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> mit M = Tm, Lu, M<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit M = Nd,Sr,Gd, Lu<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Tl<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>, K<sub>0,3</sub>MoO<sub>3</sub>, Rb<sub>0,3</sub>MoO<sub>3</sub>, Tl<sub>0,3</sub>MoO<sub>3</sub>, M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit M = Cu,Na, Mo<sub>1,7</sub>O<sub>4,7</sub> oder Tl<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> oder aus physikalischen Mischungen und/oder festen Lösungen miteinander oder mit ≤ 50 Gew.-% von weiteren Verbindungen oder Metallen besteht. Diese Elektrodenschicht zeichnet sich durch eine verbesserte Haftung aus und passiviert sich nicht. Ein verbessertes Verfahren zu ihrer Herstellung ist angegeben.

EP 0 689 249 A2

Die Erfindung betrifft ein elektronisches Dünnschichtbauteil mit einem Substrat, mit Elektroden-schichten für Unterelektrode, Deckelektrode und gegebenenfalls ein oder mehreren Zwischen-elektronen und mit funktionellen Zwischenschichten, wobei die Elektrodenschichten elektrisch leitende, oxidische Verbindungen enthalten.

Solche Bauteile können diskrete Bauelemente oder multifunktionelle Mehrkomponentensysteme wie nichtflüchtige ferroelektrische Speicher, dynamische Schreib-Lese-Speicher mit wahlfreiem Zugriff, integrierte Kondensatoren, Dünnschichtaktuatoren, Dünnschichtwiderstände, piezoelektrische Sensoren, piezoelektrische Wandler, pyroelektrische Sensoren, elektrooptische Bauelemente oder Module mit integrierten passiven Bauelementen (ICM) sein.

Beispielsweise werden für Anwendungen in nichtflüchtigen, ferroelektrischen Speichern, in piezoelektrische Wandlern, Sensoren und Aktuatoren sowie pyroelektrischen Sensoren funktionelle Schichten aus Perowskiten der Zusammensetzung  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  mit  $x=0.3-0.7$ , sowie  $Pb_{1-1.5y}La_yZr_xTi_{1-x}O_3$  mit  $y=0.03-0.07$ ,  $x=0.4-0.6$ ,  $Pb_{1-1.5y}La_yTiO_3$ -Schichten mit  $y=0.05-0.16$  zwischen Elektroden gestapelt. Hochfrequenzmodule für Filteranwendungen nach dem Stand der Technik mit Kondensatoren und Widerständen enthalten als funktionelle Schichten Kombinationen von  $SiO_2$  mit  $Si_3N_4$ .

In diesen und anderen Dünnschichtbauteilen wird Platin als Elektrodenmaterial gegenüber anderen Elektrodenmaterialien wie Cu, Al, oder Ag/Pd bevorzugt, um Reaktionen des Elektrodenmaterials mit dem Material für die funktionellen Schichten, beispielsweise Perowskiten, bei dessen Sinterung während der Herstellung unter Sauerstoffatmosphäre bei 600-800 °C zu verhindern. Problematisch ist dabei jedoch die Verbindung der Platinelektrode zum Substrat. Um eine gute Haftung der Pt-Elektrodenschichten auf einem üblichen Substrat wie Silizium mit  $SiO_2$ -Isolations-schichten zu erzeugen, muß zusätzlich eine Adhäsionsschicht, beispielsweise eine dünne Ti-Schicht, als Zwischenschicht zwischen  $Si/SiO_2$  und Pt angebracht werden. Auch bei optimierten Elektroden- und Adhäsionsschichten reicht die Haftung der Pt-Elektroden nach der Sinterung der Perowskit-schichten häufig nicht mehr aus. Dies führt dazu, daß sich der gesamte Kondensatoraufbau einschließlich Unterelektrode während der Nachbehandlung vom Substrat abgelöst. Deswegen können noch für viele Anwendungsfälle keine Bauteile mit hoher Zuverlässigkeit hergestellt werden.

Neben der Integration von Perowskitschichten in Halb-leiter-ICs für z.B. integrierte Kondensatoren, ferroelektrische, nichtflüchtige Speicher oder Schreib-Lese-Speichern mit wahlfreiem Zugriff, so-

wie für pyroelektrische und piezoelektrische Bau-elemente, haben Perowskitschichten unter anderem auch Bedeutung zur Herstellung von Modulen mit integrierten passiven Bauteilen. Perowskitschichten dienen hier als Dielektrika in Dünnschichtkondensatoren und werden zwischen Elektroden wie z.B. Pt-Elektroden abgeschieden. Auch hier ist wiederum die schlechte Haftung von Platinschichten gegenüber Substratmaterialien wie  $Si/SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  und gegenüber funktionellen Schichten wie oxidische Perowskitschichten mit  $Pb_{1-1.5y}La_yZr_xTi_{1-x}O_3$  mit  $0.53 < x < 1$  und  $y = 0.05-0.15$  oder  $Pb(Mg,Nb)_xTi_{1-x}O_3$  mit  $0.6 \leq x \leq 1$  ein deutlicher Nachteil.

Ein weiterer Nachteil der Ti/Pt-Elektroden-schichten ist es, daß dieses Materialsystem nur mittels Vakuumtechniken wie z.B. Kathodenstrahlzerstäubung oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden werden kann. Diese Verfahren bedeuten jedoch hohe Investitionskosten wie auch hohe Betriebskosten, da z.B. im Falle eines Kathodenstrahlverfahrens teure Pt-Targets angeschafft werden müssen.

Perowskitschichten wie z.B.  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  mit  $x=0.2-0.7$  auf Si-Substraten mit einer Ti-Adhäsionsschicht und einer Pt-Schicht als Unterelektrode sowie einer Pt-Schicht als Oberelektrode haben Bedeutung für eine neue Klasse von Speichern, für ferroelektrische nichtflüchtige Speicher. Eine Vielzahl von Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß solche ferroelektrische Speicherzellen je nach Abscheidebedingungen mehr oder weniger starke Ermüdungserscheinungen zeigen. Die geschaltete Ladung solcher ferroelektrischer Speicherzellen nimmt nach einigen hundert Schaltzyklen deutlich ab, die Speicherzellen sind dann nicht mehr funktionstüchtig. Obwohl die Phänomene, welche für die Ermüdungserscheinungen in diesen Materialien verantwortlich sind, noch nicht geklärt sind, sind andere Elektrodenmaterialien in Kombination mit den bekannten funktionellen Schichten zur Eliminierung der Ermüdungserscheinungen notwendig.

Zur Abhilfe ist bereits in der EP-A-0 495 114 ein Halbleiterbauteil vorgeschlagen worden, bei dem ein ferroelektrischer Film, der auf einem Halbleitersubstrat ein aktives Element bildet, auf diesem mittels Elektroden integriert wird, die mit dem ferroelektrischen Film einen Schichtverbund bilden, wobei eine oder beide der Elektroden, die den Schichtverbund bilden, ein oxidischer Leiter ist, der im wesentlichen aus entweder ITO (Mischkristall aus Indiumoxid und Zinnoxid), Rutheniumoxid, Rheniumoxid, Wolframoxid, Chromoxid oder Molybdänoxid besteht. Als Verfahren zur Herstellung dieser Oxidelektroden wird die Sputtertechnik angegeben. Mit Ausnahme der ITO-Schicht sind diese Oxidschichten jedoch sehr spröde und zum Teil auch wenig leitfähig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung eines elektronischen Dünnschichtbauteils mit verbesserten Elektrodenschichten, die besser haften, elektrisch gut leiten und keine Ermüdungserscheinungen zeigen, sowie eines Verfahrens zur Herstellung eines solchen Dünnschichtbauteils.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mindestens eine Elektrodenschicht aus  $TiO_x$  mit  $1 \leq x \leq 2$ ,  $EuO_x$  mit  $1 \leq x \leq 2$ ,  $LiTi_2O_4$ ,  $LiV_2O_4$ ,  $SrVO_3$ ,  $Er_xNbO_3$  mit  $0,65 \leq x \leq 0,92$ ,  $RbWO_3$ ,  $Na_xWO_3$ ,  $A_2P_8W_{32}O_{112}$  mit  $A = K$ ,  $Rb, Ti$ ,  $Na_xTa_yW_{1-y}O_3$  mit  $x = 0,64$  und  $x-y = 0,18$ ,  $Na_{1-x}Sr_xNbO_3$ ,  $LaTiO_3$ ,  $CeTiO_3$ ,  $CaVO_3$ ,  $La_{1-x}Sr_xVO_3$ ,  $SrCoO_3$ ,  $CaRuO_3$ ,  $SrRuO_3$ ,  $BaRuO_3$ ,  $BaPbO_3$ ,  $SrMoO_3$ ,  $Sr_{0,5}La_{0,5}O_3$ ,  $La_4BaCu_5O_{13-x}$ ,  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ,  $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ ,  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ ,  $TlBa_2CuO_{6+\delta}$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ,  $La_4BaCu_6O_{15}$ ,  $Gd_{1-x}Sr_xVO_3$ ,  $CaCrO_3$ ,  $SrFeO_3$ ,  $EuNbO_3$ ,  $SrIrO_3$ ,  $CaMoO_3$ ,  $BaMoO_3$ ,  $Bi_3Ru_3O_{11}$ ,  $VO_2$ ,  $CrO_2$ ,  $MoO_2$ ,  $WO_2$ ,  $RhO_2$ ,  $PtO_2$ ,  $RuO_x$  mit  $1,5 \leq x \leq 2$ ,  $SnO_{2-x}$ ,  $La_3Ni_2O_7$ ,  $La_3Ni_3O_{10}$ ,  $M_2V_2O_{7-x}$  mit  $M = Tm, Lu, M_2Mo_2O_7$  mit  $M = Nd, Sm, Gd$ ,  $Lu_2Ru_2O_7$ ,  $Pb_2Ru_2O_7$ ,  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $Pb_2Os_2O_7$ ,  $Tl_2Os_2O_7$ ,  $Pb_2Ir_2O_2$ ,  $Tl_2Rh_2O_{7-x}$ ,  $K_{0,3}MoO_3$ ,  $Rb_{0,3}MoO_3$ ,  $Tl_{0,3}MoO_3$ ,  $M_xV_2O_5$  mit  $M = Cu, Na$ ,  $Mo_{17}O_{47}$  oder  $Tl_2O_{3-x}$  oder aus physikalischen Mischungen und/oder festen Lösungen besagter oxidischer Verbindungen miteinander oder mit  $\leq 50$  Gew.-% von weiteren Verbindungen oder Metallen besteht.

Diese Elektrodenschichten zeigen eine verbesserte Haftung, weil sie sehr duktile, flexible Schichten bilden, die auch bei größeren Schichtdicken nicht "stauben". Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der leichten Bildung von anorganisch-oxidischen Reaktionsschichten an den Grenzflächen zum Substrat bzw. auch zu den funktionellen Schichten. Aufgrund der guten Verbindung zum Untergrund ist der Übergangswiderstand gering, es treten keine Spannungsspitzen auf und auch nach längeren Betriebszeiten findet keine Passivierung an der Grenzfläche statt.

Die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen oxidischen Verbindungen zeichnen sich durch eine besonders hohe spezifische Leitfähigkeit aus. Sie können bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden und zeigen keine schädlichen Wechselwirkungen mit den üblichen funktionellen Schichten nach dem Stand der Technik.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, daß die in den Elektrodenschichten enthaltenen weiteren Verbindungen  $RuO_2$  oder  $ReO_3$  sind. Auch wenn diese Verbindungen als kompakte Schichten eine schlechte Haftung zeigen, können Elektrodenschichten mit einem Anteil an  $RuO_2$  für elektrooptische Anwendungen und sol-

che mit einem Anteil an  $ReO_3$  für Speicheranwendungen besonders geeignet sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die in den Elektrodenschichten enthaltenen weiteren Verbindungen  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$ . Diese erhöhen die Duktilität der Elektrodenschichten durch Netzwerkbildung zusätzlich.

Es kann weiterhin bevorzugt sein, daß eine in den Elektrodenschichten enthaltene weitere Verbindung  $SnO_2$  ist. Diese verbessert die mechanische Festigkeit der Elektrodenschicht und erleichtert die Abscheidung nachfolgender Schichten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, daß die in der Elektrodenschicht im physikalischen Gemisch mit den erfindungsgemäßen oxidischen Verbindungen enthaltenen Metalle Platin, Palladium, Iridium, Gold, Silber und/oder Kupfer oder deren Legierungen sind. Diese erhöhen die Leitfähigkeit der Elektrode und verbessern gleichzeitig die Morphologie der Schicht, sodaß die Neigung zur Bildung von Haarrissen bei der abschließenden Temperaturbehandlung unterdrückt wird.

Die erfindungsgemäße Elektrodenschicht ist besonders für elektronische Dünnschichtbauteile geeignet, deren funktionelle Zwischenschichten Perowskite enthalten. Im Vergleich zu den metallischen Elektrodenschichten nach dem Stand der Technik ist die gegenseitige Benetzung der Elektrodenschichten mit den erfindungsgemäßen oxidischen Verbindungen und den funktionellen Perowskiten sehr gut und der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten gering.

Es ist bevorzugt, daß das Substrat des elektronischen Dünnschichtbauteils aus Si, GaAs, Saphir, Glas, Quarz,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  oder AlN besteht. Die Haftung der Elektrodenschichten mit den erfindungsgemäßen oxidischen Verbindungen zu den konventionellen Isolationsschichten auf den Substraten aus Si oder GaAs, die ebenfalls aus oxidischen Verbindungen bestehen, ist sehr gut. Gleichermaßen gilt für die oxidischen Substrate wie  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ , Glas, Quarz,  $ZrO_2$  oder Saphir.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen elektronischen Dünnschichtbauteils ist dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Elektrodenschichten durch Beschichten eines Substrates oder einer funktionellen Zwischenschicht mit echten Lösungen, Solen oder Suspensionen, die Ausgangsverbindungen für die elektrisch leitenden oxidischen Verbindungen enthalten, mittels eines naßchemischen Depositionsverfahrens und anschließender thermischer Behandlung zur Bildung der elektrisch leitenden oxidischen Verbindungen erzeugt werden.

Ein solches Verfahren hat eine Reihe von Vorteilen. Erstens ist es durch dieses Verfahren einfach, eine Elektrodenschicht zu erzeugen, die oxid-

sche Verbindungen, Mischkristalle oder physikalische Gemische von mehr als einem Element enthält, indem man einfach die jeweiligen Ausgangsverbindungen mischt und eine Co-Deposition durchführt. Zweitens erhält man leicht sehr dünne Filme von weniger als 200 nm Stärke. Drittens sind die so abgeschiedenen Filme unempfindlich gegenüber Temperaturwechselbelastung, während Filme, die durch Elektroplattierung, Sputtern, CVD oder PVD abgeschieden wurden, generell leicht delaminieren, wenn sie erwärmt werden.

Bevorzugt ist es, daß die Ausgangsverbindungen metallo-organische Verbindungen oder nitrat-, halogenid- oder hydroxidhaltige Verbindungen sind. Metallo-organische Verbindungen lassen sich leicht miteinander mischen, müssen jedoch kontrolliert im Sauerstoffstrom eingebrannt werden, um Kohlenstoffeinschlüsse zu verhindern. Besonders die nitrathaltigen Verbindungen haben den Vorteil, daß sie sich bei sehr niedrigen Temperaturen zersetzen und dabei oxidierende Gase zur Reaktion beisteuern, die die Bildung der oxidischen, leitfähigen Verbindungen beschleunigen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß das naßchemische Depositionsverfahren ein Schleuderverfahren ist. Durch das Schleudern erhält man besonders glatte, dünne und schlierenfreie Schichten.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die Beschichtung in mehreren Schichten aufgetragen wird, da dies die Duktilität der Schichten erhöht.

Es kann bevorzugt sein, daß die Mehrfachschichten unterschiedliche Zusammensetzungen haben, um sie dem Substrat bzw. den funktionellen Schichten besser anpassen zu können.

Schichten besser anpassen zu können.  
Es kann auch bevorzugt sein, daß die Beschichtung bei erhöhter Temperatur aufgetragen wird. Dies ist besonders vorteilhaft für Elektroden-schichten, die beim Sintern noch stark schrumpfen. Im allgemeinen wird es jedoch als vorteilhaft angesehen, daß das Verfahren bereits bei überraschend erniedrigten Temperaturen kristalline Elektroden-schichten erzeugt und dadurch die thermische Belastung des Bauteils klein bleibt.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß auch die funktionellen Schichten mittels eines naßchemischen Depositionsverfahrens und anschließender thermischer Behandlung erzeugt werden. Einerseits wird dadurch das Verfahren einfach und kostengünstig, andererseits lassen sich die so abgeschiedenen Schichten bei sehr niedrigen Temperaturen sintern, wodurch die thermische Belastung des gesamten Verbundes aus Substrat, Elektrodenschichten und funktionellen Schichten während der Fertigung erniedrigt wird.

Nachfolgend wird die Erfindung weiter erläutert. Für das erfundungsgemäße naßchemische Depositionsverfahren zur Herstellung von leitenden

5 oxidischen Elektrodenschichten werden metallo-organische Ausgangsverbindungen oder nitrat-, chlorid- oder hydroxidhaltige Verbindungen, die sich zu den gewünschten Verbindungen zersetzen, ausgewählt. Als anorganische Verbindungen verwendet man mit Vorteil Nitrosylnitrate wie Rutheniumnitrosylnitrat, Nitrosylhalogenide, Oxynitrate, Hydroxynitrat oder Acetate wie Bleiacetat, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen. Als metallo-organische Verbindungen stehen eine große Anzahl von Verbindungen wie z.B. Acetate oder Salze von Fettsäuren (Carboxylate), Alkoxide und  $\beta$ -Diketone zur Verfügung, sodaß das Verfahren sehr flexibel ist. Die metallo-organischen Verbindungen können auch erst *in situ* durch Umsetzung der Nitrato-, Chlorido-, Hydroxido u.ä. mit Alkoholen, Fettsäuren, Aldehyden, Ketonen usw. gewonnen werden. Zur Abscheidung der Metalle können auch sehr vorteilhaft die handelsüblichen Resinate eingesetzt werden. Soweit z.B. die metallo-organischen Verbindungen flüssig sind, können sie direkt miteinander gemischt werden. Üblicherweise werden jedoch die Ausgangsverbindungen in einem gemeinsamen Lösungsmittel, wie Isopropanol, n-Butanol, Xylol o.ä. aufgelöst. Dabei können die Viskositäten der Lösungen zwischen 25 Centipoises und 800 Poises aufweisen, und deren Trocknungseigenschaften und Thixotropie nach Wunsch eingestellt werden kann. Zu den Verfahren mit metallo-organischen Verbindungen zählt das Sol-Gel-Verfahren und die Metallo-Organische-Deposition (MOD). Das MOD-Verfahren verwendet Ausgangssubstanzen mit höheren Molekulargewichten, z.B. Oktanoate und Dekanoate, die gegenüber der Hydrolysereaktion weniger empfindlich sind als die Substanzen des Sol-Gel-Verfahrens. Eine wesentlich einfachere Prozeßführung ist damit möglich.

Diese Lösungen werden auf ein Substrat aufgetragen. Typischerweise besteht das Substrat aus einkristallinem oder polykristallinem Silizium, es kann aber auch aus einem anderen bekanntem Substratwerkstoff wie Glas, Quarz, Saphir, Galliumarsenid,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  oder  $AlN$  bestehen.

Nach dem bekannten Stand der Technik werden Siliziumsubstrate mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht zur Isolation, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate mit einer Glasschicht zur Glättung, andere Substrate beispielsweise mit Haftschichten aus Palladium oder Titanlegierungen überzogen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen unter "Substrat" auch derartig vorbehandelte Substrate verstanden werden.

Die Beschichtung des Substrates kann durch ein Schleuderverfahren (Spin-On-Process), Tauchen, Spritzen oder Walzenauftrag erfolgen.

Die deponierten Schichten sind zunächst amorph und enthalten Lösungsmittel und Alkoholgruppen bzw. andere organische oder anorganische Reste. Zur Bildung der keramischen Elektro-

denschichten ist eine Temperaturbehandlung erforderlich, während der unterschiedliche Umwandlungsphasen in den Elektrodenschichten ablaufen. Zu Beginn des Temperaturprozesses trocknet die Schicht und Lösungsmittel werden verflüchtigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die organischen und anorganischen Reste in einer Pyrolysereaktion freigesetzt. Die Schicht wird dabei in einen anorganischen Film umgewandelt. Üblicherweise wird die thermische Zersetzung der Ausgangsverbindungen in oxidierender Atmosphäre, d.h. in Sauerstoff oder Luft, durchgeführt. Unter diesen Bedingungen bilden nur die Edelmetalle Platin, Palladium, Iridium, Silber, Gold, Kupfer und deren Legierungen metallische Filme. Andere Elemente scheiden sich als Oxide ab. Anschließend erfolgt eine Verdichtung der Gel-Struktur. Ab 400 °C setzt Kornwachstum ein und die Kristallisation in die gewünschte Mikrostruktur beginnt. Auf diese Art und Weise können Elektrodenschichten mit komplexen oxidischen Systemen mit verbesserten Eigenschaften hergestellt werden.

Auf diese so aufgetragene Elektrode werden dann die funktionellen Schichten abgeschieden. Für die angegebenen Verwendungszwecke sind dies in der Regel Schichten aus ferroelektrischen Perowskiten wie Blei-Zirkon-Titanat bzw. dotierte Varianten hiervon wie Blei-Magnesium-Niob-Titanat, weiterhin Bariumtitanat, Kombinationen von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder auch pyroelektrische Schichten aus  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ . Weitere funktionelle Schichten sind dem Fachmann bekannt. Diese Schichten werden bevorzugt ebenfalls mit einem naßchemischen Depositionsverfahren abgeschieden, beispielsweise im Sol-Gel-Verfahren. Möglich sind aber auch andere Methoden wie Sputtern oder Laser-Ablation.

Nachdem diese Schichten abgeschieden worden sind, müssen sie einer Temperaturbehandlung unterworfen werden. Typische Werte sind 400-700 °C für 1 min bis 1 Stunde.

Auf diese funktionellen Schichten wird dann eine Zwischenelektrode und weitere funktionelle Schichten oder die Deckelektrode aufgetragen. Die Deckelektrode kann eine Elektrode nach dem Stand der Technik, z.B. aus gesputtertem Pt sein. Eine Deckelektrode nach der Erfundung, die naßchemisch abgeschiedene leitfähige oxidische Verbindungen enthält, sollte ebenfalls einen hohen Anteil an Edelmetallen enthalten. Anschließend wird die Deckelektrode durch ein lithographisches Verfahren, Jonenätzten oder ähnliche Verfahren strukturiert. Daraufhin wird das Bauteil einer weiteren Temperaturbehandlung unterzogen und dann gegebenenfalls die funktionelle Schicht noch weiter strukturiert.

### Ausführungsbeispiel 1

Abscheidung einer dünnen  $\text{RuO}_x$ -Schicht auf einem Si-Substrat mittels Schleuderverfahren

Zur Abscheidung einer dünnen  $\text{RuO}_x$  Schicht wurden 0.3171 g Ruthenium-nitrosyl-nitrat in 5 ml 1-Propanol gelöst und durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2  $\mu\text{m}$  filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si-(100)-Substrat aufgebracht, welches eine 0.5  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht, hergestellt durch thermische Oxidation, enthielt. Nach der Beschichtung wurde das Substrat auf einer Heizplatte bei 350 °C 3 Minuten thermisch behandelt. Nach dieser Behandlung hatte sich eine dünne, kristalline, feinkörnige  $\text{RuO}_x$ -Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 0.03  $\mu\text{m}$  ausgebildet. Zur Erreichung einer Schichtdicke von ca. 0.1  $\mu\text{m}$  wurde der Beschichtungsprozeß zweimal wiederholt.

Die rutheniumhaltige Schicht besteht aus unterstöchiometrischem  $\text{RuO}_x$ , das schon bei sehr niedrigen Temperaturen zunächst ein stark fehlgeordnetes Oxid, dann Elektrodenschichten von hoher Kristallinität, gut vernetzter Morphologie und metallischer Leitfähigkeit bildet.

### Ausführungsbeispiel 2

Abscheidung einer dünnen  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -Schicht auf einem Si-Substrat mittels Schleuderverfahren

Zur Abscheidung einer dünnen  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -Schicht wurden 0.3171 g Ruthenium-nitrosyl-nitrat und 0.3243 g Bleiacetat (63.9 Gew% Pb) werden in 5 ml 1-Propanol gelöst und durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2  $\mu\text{m}$  filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si-(100)-Substrat aufgebracht, welches ein 0.5  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht, hergestellt durch thermische Oxidation enthielt. Nach der Beschichtung wurde das Substrat auf einer Heizplatte bei 350 °C 3 Minuten thermisch behandelt. Nach dieser Behandlung hatte sich eine dünne  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -Schicht ausgebildet. Zur Erhöhung der Schichtdicke wurde der Beschichtungsprozeß mehrmals wiederholt.

### Ausführungsbeispiel 3

Abscheidung einer  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Schicht auf einer  $\text{RuO}_x$ -Schicht

Zur Abscheidung einer  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Schicht auf dem nach Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Substrat mit einer leitenden  $\text{RuO}_x$ -Schicht als Unterelektrode wurden folgende Lösungen hergestellt. Zur Abscheidung einer ersten  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Schicht mit der Zusammensetzung  $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$  wurden 17.97 g Bleiacetat-tri-hydrat (54.8 Gew%.

Pb) in 60 g Methoxyethanol gelöst und zu dieser Lösung 9,34 g Titan-tetra-n-butylat (14.1 Gew%. Ti) und 6.57 g Zirkon-tetra-n-butylat (20.53 Gew% Zr) zugefügt. Diese Lösung wurde homogen gemischt. Die einen Bleiüberschüß enthaltende Lösung wurde nach 24 Stunden durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von ca. 0.2 µm filtriert. Mit dieser Lösung der Zusammensetzung Pb:Zr:Ti = 1,1:0,35:0,65 wurde ein Substrat, hergestellt entsprechend dem Ausführungsbeispiel 1 beschichtet. Die Lösung erfolgt durch Aufschleudern der Lösung auf das Substrat bei 2500 Umdrehungen pro Minute. Das beschichtete Substrat wurde mit ca. 350 °C/min auf 550 °C aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten und dann mit ca. 350 °C/min abgekühlt.

Auf diese Perowskitschicht wurde eine weitere Perowskitschicht der Zusammensetzung Pb<sub>Zr<sub>0,35</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3</sub></sub> abgeschieden. Dazu wurde eine Lösung auf folgende Weise hergestellt. 9,41 g Bleiacetat (63.9 Gew.% Pb) wurden in 13 ml Methoxyethanol gelöst. 4.22 g Titan-tetra-n-butylat (14.1 Gew.% Ti) und 6.57 g Zirkon-tetra-n-butylat (20.53 Gew%) wurden in 3 ml Methoxyethanol gelöst. Die Titan- und Zirkon enthaltende Lösung wurde zu der Bleiacetatlösung unter Röhren zugefügt. Diese Lösung enthält eine Bleiüberschüß. Weiterhin wurde eine Hydrolisierlösung aus 0.71 ml aq. dest., 0.37 ml conc. HNO<sub>3</sub> und 26.4 ml Methoxyethanol hergestellt. Diese Hydrolisierlösung wurde zu der blei-, titan-, zirkonhaltigen Lösung zugefügt. Die so vorhydrolisierte Lösung wurde durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2 µm filtriert.

Die Lösung wurde auf die oben beschriebene Pb<sub>Zr<sub>0,35</sub>Ti<sub>0,65</sub>O<sub>3</sub></sub>-Schicht aufgebracht. Die Lösung mit der Zusammensetzung Pb:Zr:Ti = 1,1:0,53:0,47 wurde mittels Schleudern bei 2500 Umdrehungen pro Minute homogen verteilt und bei 600 °C umgesetzt. Danach wurde die Schicht mit 5 °C/min auf 650 °C aufgeheizt und 30 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Die hier beschriebene Schichtanordnung ist von Bedeutung für die Herstellung von ferroelektrischen Speicherzellen mit geringen Ermüdungserscheinungen.

#### Ausführungsbeispiel 4

Abscheidung einer Pb<sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub></sub>-Schicht zwischen zwei leitenden RuO<sub>x</sub>-Schichten

Zur Abscheidung einer Kondensatoranordnung für ferroelektrischen, nichtflüchtige Speicherzellen mit geringen Ermüdungserscheinungen wird eine Pb<sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub></sub>-Schicht zwischen zwei leitende oxidische Elektroden, eine Unterelektrode und eine Oberelektrode, gestapelt.

Eine leitende oxidische RuO<sub>x</sub>-Schicht wurde zu diesem Zweck entsprechend auf einem Si Substrat

mit einer 0.5 m dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht abgeschieden. Der RuO<sub>x</sub>-Beschichtungsprozeß entspricht Ausführungsbeispiel 1. Auf diese Schicht wurde eine Pb<sub>Zr<sub>0,35</sub>Ti<sub>0,65</sub>O<sub>3</sub></sub>-Schicht und eine Pb<sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3</sub></sub>-Schicht entsprechend dem Ausführungsbeispiel 3 aufgebracht. Auf die Pb<sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3</sub></sub>-Schicht wurde wiederum eine ca. 0.1 µm dicke RuO<sub>x</sub>-Schicht entsprechend dem Ausführungsbeispiel 1 aufgebracht.

#### Ausführungsbeispiel 5

Abscheidung einer PbMg<sub>0,33</sub>Nb<sub>0,67</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf einer RuO<sub>x</sub>-Schicht.

Zur Herstellung von Dünnschichtkondensatoren, welche eine gute Haftung zu Substraten wie z.B. Si/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Glas, Quarz zeigen, wurde auf eine Si-Substrat mit einer 500 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht nach Ausführungsbeispiel 1 eine 0.1 m dicke RuO<sub>x</sub>-Schicht abgeschieden. Darauf wurde eine entsprechend dem Ausführungsbeispiel 3 eine Pb<sub>Zr<sub>0,35</sub>Ti<sub>0,65</sub>O<sub>3</sub></sub>-Schicht mittels Schleudern abgeschieden. Diese Beschichtung wurde eine Minute bei 650 °C gesintert. Auf diese Perowskitschicht wurde eine Pb(Mg<sub>0,33</sub>Nb<sub>0,67</sub>)<sub>0,65</sub>Ti<sub>0,45</sub>O<sub>3</sub> Schicht im Sol-Gelverfahren abgeschieden. Für die Be schichtungslösung wurden 1.822 g Magnesiummethoxid (21.46 Gew% Mg), 10.24 g Niobethoxid (29.64 Gew% Nb) und 7.46 g Titan-iso-propoxid (16.86 Gew% Ti) in 104 g Ethylenglykolmonomethylether gelöst und 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Weiterhin wurden 56.93 g Bleiacetat (63.85 Gew% Pb) in 185 g Ethylenglykolmonomethylether gelöst. 61.12 g der Mg-Nb-Ti-Lösung wurden mit 56.26 g der Bleiacetatlösung unter Röhren vermischt und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Blei im Überschuß enthaltende Lösung durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2 µm filtriert und das Filtrat im Schleuderverfahren bei 2500 Umdrehungen pro Minute auf das oben vorpräparierte Substrat aufgebracht. Diese Beschichtung wurde eine Minute bei 650 °C gesintert. Diese Beschichtung mit einer Pb(Mg<sub>0,33</sub>Nb<sub>0,67</sub>)O<sub>3</sub>-Schicht wurde sechsmal wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 6

Abscheidung einer Pb<sub>0,82</sub>La<sub>0,12</sub>Zr<sub>0,7</sub>Ti<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf einer RuO<sub>x</sub>-Schicht.

Zur Herstellung von Dünnschichtkondensatoren, welche eine hohe Flächenkapazität und eine gute Haftung zu Substraten wie z.B. Si/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Glas, Quarz zeigen, wurde auf eine Si-Substrat mit einer 500 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht nach Ausführungsbeispiel 1 eine 0.1 m dicke RuO<sub>x</sub>-Schicht abgeschieden. Darauf wurde entsprechend dem

Ausführungsbeispiel 3 eine  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ -Schicht mittels Schleudern abgeschieden. Auf diese Perowskischicht wurde eine  $Pb_{0.82}La_{0.12}Zr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ -Schicht mittels Sol-Gel abgeschieden. Dazu wurden eine Lösung hergestellt. Für die Beschichtung wurden 8.118 g Bleiacetat (63.85 Gew% Pb) in 30 ml Methoxyethanol gelöst. 7.714 g Zirkon-n-propoxid (20.68 Gew% Zr), 2.131 g Titan-isopropoxid (16.85 Gew% Ti) und 1.28 g Lanthanacetathydrat (32.3 Gew% La) wurden zu der Pb-Lösung zugefügt. Die Blei im Überschuß enthaltende Lösung wurde homogen vermischt, im Verhältnis 1:1 mit Methoxyethanol verdünnt und anschließend durch eine Celluloseacetatfilter mit einer Porenweite von 0.2  $\mu\text{m}$  filtriert. Das Filtrat wurde im Schleuderverfahren mit 2000 Umdrehungen pro Minute auf dem Substrat mit  $RuO_x$  und  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ -Schicht verteilt. Diese Beschichtung wurde im Diffusionsofen mit Sauerstoffatmosphäre mit ca.

400 °C/min auf 700 °C aufgeheizt, 40 Minuten bei 700 °C gehalten und dann mit ca. 400 °C/min abgekühlt. Dieser Beschichtungsschritt kann je nach gewünschter Schichtdicke mehrmals wiederholt werden. Nach dem letzten Beschichtungsauftrag wird zur Endbehandlung zunächst mit 400 °C/min auf 700 °C aufgeheizt, 40 Minuten gehalten dann mit 5 °C/min auf 750 °C aufgeheizt, eine Stunde bei 750 °C gehalten und dann mit 400 °C/min abgekühlt.

#### Ausführungsbeispiel 7

Abscheidung einer  $Pb_{0.82}La_{0.12}Zr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ -Schicht auf einer  $Pb_2Ru_2O_7$ -Schicht.

Zur Herstellung von Dünnschichtkondensatoren wurden auf ein Si-Substrat mit einer 500 nm dicken  $SiO_2$ -Schicht nach Ausführungsbeispiel 2 eine 0.1  $\mu\text{m}$  dicke  $Pb_2Ru_2O_7$ -Schicht abgeschieden. Darauf wurde entsprechend dem Ausführungsbeispiel 3 eine  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ -Schicht mittels Schleudern abgeschieden. Auf diese Perowskischicht wurde eine  $Pb_{0.82}La_{0.12}Zr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ -Schicht mittels Sol-Gel abgeschieden entsprechend Ausführungsbeispiel 7.

#### Ausführungsbeispiel 8

Abscheidung einer  $Pb_{0.93}La_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ -Schicht auf einer  $Pb_2Ru_2O_7$ -Schicht.

Zur Abscheidung einer  $Pb_{0.93}La_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ -Schicht für piezoelektrische Anwendungen wurde auf eine Si-Substrat mit einer 500 nm dicken  $SiO_2$ -Schicht nach Ausführungsbeispiel 2 eine  $Pb_2Ru_2O_7$ -Schicht abgeschieden. Darauf wurde entsprechend dem Ausführungsbeispiel 3 eine  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ -Schicht mittels Schleudern abgeschieden. Auf diese Perowskit-

schicht wurde eine Schicht aus  $Pb_{0.93}La_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$  mittels Sol-Gel-Verfahren abgeschieden. Dazu wurden eine Lösung hergestellt. Für die Beschichtung wurden 10.0 g Bleiacetat (63.85 Gew% Pb) in 35 ml Methoxyethanol gelöst. 8.480 g Zirkon-n-propoxid (20.68 Gew% Zr) wurden in 7 ml Methoxyethanol gelöst. Zu dieser Zirkon enthaltenden Lösung wurden 3.701 g Titan-tetra-n-butylat (14.1 Gew% Ti) und 0.596 g Lanthanacetathydrat (32.3 Gew% La) zugefügt. Die Blei im Überschuß enthaltende Lösung wurde homogen vermischt, anschließend im Verhältnis 1:1 mit Methoxyethanol verdünnt und durch einen Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2  $\mu\text{m}$  filtriert. Das Filtrat wurde im Schleuderverfahren mit 2000 Umdrehungen pro Minute auf dem Substrat mit  $Pb_2Ru_2O_7$  und  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ -Schicht verteilt. Diese Beschichtung wurde im Diffusionsofen mit Sauerstoffatmosphäre mit ca. 400 °C/min auf 700 °C aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten und dann mit ca. 400 °C/min abgekühlt. Dieser Beschichtungsprozeß wurde je nach gewünschter Schichtdicke mehrmals wiederholt. Bei dem letzten Beschichtungsprozeß wurde die Schicht mit 400 °C/min auf 700 °C aufgeheizt, 40 Minuten bei dieser Temperatur gehalten dann mit 5 °C/min auf 750 °C aufgeheizt, eine Stunde bei 750 °C behandelt und dann mit 400 °C/min abgekühlt.

#### Ausführungsbeispiel 9

Abscheidung einer  $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ -Schicht sowie einer  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ -Schicht auf einem Si-Substrat mittels Schleuderverfahren

Zur Abscheidung einer dünnen  $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ -Schicht wurden 1.0270 g Strontiumoktoat (9.38 Gew% Sr) und 1.3297 g Cobaltnaphthenat in 16 ml Butanol und 3 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.4847 g Lanthanacetylacetat zugefügt, die Lösung wurde 24 Stunden homogen vermischt und dann durch einen Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2  $\mu\text{m}$  filtriert. Die hergestellte Lösung wurde auf ein Si (100) Substrat aufgebracht, welches ein 0.5 m dicke  $SiO_2$ -Schicht, hergestellt durch thermische Oxidation enthielt. Nach der Beschichtung wurde das Substrat 30 Minuten bei 600 °C behandelt. Dieser Beschichtungsprozeß wurde 5 mal wiederholt. Auf dieses Substrat wurde entsprechend dem Ausführungsbeispiel 3 zunächst eine dünne  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ -Schicht und anschließend eine dünne  $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ -Schicht abgeschieden. Diese Schichtpakete haben besondere Bedeutung für die Entwicklung von ferroelektrischen nichtflüchtigen Speicherzellen mit geringen Ermüdungsscheinungen. Elektrodenschichten mit  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  fördern das epitaktische Aufwach-

sen der perowskitischen funktionellen Schichten und beeinflussen deren Eigenschaften positiv.

#### Ausführungsbeispiel 10

Abscheidung einer  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ -Schicht, einer  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Schicht sowie einer  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ -Schicht auf einem Si-Substrat mittels Schleuderverfahren

Zur Entwicklung ferroelektrischer Speicherzellen mit geringen Ermüdungserscheinungen wurde ein Aufbau bestehend aus Si-Substrat, 500 nm dicker  $\text{SiO}_2$ -Schicht, einer  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ -Schicht sowie einer  $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ -Schicht und einer  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ -Schicht entsprechend Ausführungsbeispiel 10 hergestellt. Auf die  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ -Schicht wurde wiederum mittels Schleudern eine dünne  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ -Schicht aufgebracht. Dazu wurde eine entsprechend Ausführungsbeispiel 10 hergestellte Lösung auf die  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ -Schicht aufgebracht und bei 2000 Umdrehungen pro Minute homogen verteilt. Nach der Beschichtung wurde dieser Aufbau 30 Minuten bei  $600^\circ\text{C}$  behandelt. Dieser Beschichtungsprozeß wurde 5 mal wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 11

Abscheidung einer  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Schicht auf einer  $\text{RuO}_x$ -Schicht.

Zur Abscheidung einer  $\text{PbZr}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{O}_3$ -Schicht für pyroelektrische Anwendungen wird auf eine Si Substrat mit einer 500 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht eine  $\text{RuO}_x$ -Schicht entsprechend Ausführungsbeispiel 1 abgeschieden. Auf diese  $\text{RuO}_x$ -Schicht wird eine ca. 0.1 m dicke  $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ -Schicht mit der in Ausführungsbeispiel 3 beschriebenen Lösung abgeschieden.

Die Lösung wird mit 2500 Umdrehungen pro Minute durch einen Schleuderprozeß abgeschieden. Zur Bildung der  $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ -Schicht wird der Aufbau in einem Diffusionsofen mit ca.  $350^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $550^\circ\text{C}$  aufgeheizt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten und dann mit ca.  $350^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zur Abscheidung einer Perowskitschicht der Zusammensetzung  $\text{PbZr}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{O}_3$  auf diese  $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ -Schicht wird eine Lösung auf folgende Weise hergestellt. 8.650 g Bleiacetat (63.9 Gew% Pb) wurden in 13.1 ml Methoxyethanol gelöst. 4.204 g Titan-teta-nbutylat (14.1 Gew% Ti) und 5.076 g Zirkon-teta-nbutylat (20.53 Gew% Zr) wurden in 3 ml Methoxyethanol gelöst. Die Titan und Zirkon enthaltende Lösung wurde zur Bleiacetatlösung unter Röhren zugefügt. Weiterhin wurde eine Hydrolysielösung aus 0.64 ml aq. dest., 0.33 ml conc.  $\text{HNO}_3$  und

26.4 ml Methoxyethanol hergestellt. Diese Hydrolysielösung wurde zu der Blei-, Titan- und Zirkon enthaltenden Lösung zugefügt. Die so vorhydrolysierte Lösung wurde durch ein Teflonfilter mit einer Porengröße von 0.2  $\mu\text{m}$  filtriert. Diese Blei im Überschuß enthaltende Lösung wurde dann mittels Schleudern bei 2500 Umdrehungen pro Minute homogen auf dem Substrat mit der Zusammensetzung  $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$  verteilt. Dieser Aufbau wurde bei  $600^\circ\text{C}$  eine Stunde eingebrannt. Dieser Beschichtungsprozeß kann je nach gewünschter Schichtdicke mehrmals wiederholt werden. Bei dem letzten Beschichtungsprozeß wird die Schicht eine Stunde bei  $600^\circ\text{C}$  vorgebrannt, dann mit 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $650^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei dieser Temperatur 30 Minuten behandelt.

#### Ausführungsbeispiel 12

Abscheidung einer dünnen  $\text{SrRu}_3\text{O}_3$ -Schicht auf einem Si-Substrat mittels Schleuderverfahren

Zur Abscheidung einer dünnen  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht wurden 0.2357g Strontium-iso-propoxid (37.18 Gew.% Sr) in 2 ml Methoxyethanol gelöst. 0.3171 g Ruthenium-nitrosyl-nitrat wurden in 3 ml Methoxyethanol gelöst. Beide Lösungen wurden unter Röhren zusammengefügt und anschließend durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2  $\mu\text{m}$  filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si (100) Substrat aufgebracht, welches ein 0.5  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht, hergestellt durch thermische Oxidation, enthielt. Nach der Beschichtung wurde das Substrat auf einer Heizplatte bei  $350^\circ\text{C}$  3 Minuten thermisch behandelt. Zur Erreichung einer gewünschten Schichtdicke wurde der Beschichtungsprozeß mehrmals wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 13

Abscheidung einer  $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ -Schicht auf einer  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht.

Zur Herstellung von Dünnschichtkondensatoren, welche eine hohe Flächenkapazität und eine Haftung zu Substraten wie z.B.  $\text{Si/SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Glas, Quarz zeigen, wurde auf ein Si-Substrat mit einer 500 nm dicken  $\text{SiO}_2$  Schicht nach Ausführungsbeispiel 14 eine  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht abgeschieden. Darauf wurde entsprechend dem Ausführungsbeispiel 3 eine  $\text{PbZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ -Schicht mittels Schleudern abgeschieden. Auf diese Perowskitschicht wurde eine  $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ -Schicht mittels Sol-Gel-Verfahren abgeschieden. Dazu wurden eine Lösung hergestellt entsprechend Ausführungsbeispiel 7 hergestellt. Die Lösung wurde im Schleuderverfahren mit 2000 Umdrehungen pro Minute auf dem Substrat mit  $\text{SrRuO}_3$  und

$PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ - Schicht verteilt. Diese Beschichtung wurde im Diffusionsofen mit Sauerstoffatmosphäre eine Minute bei ca. 750 °C gesintert. Die Beschichtung mit einer  $Pb_{0.82}La_{0.12}Zr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ -Schicht wurde 4 mal wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 14

Abscheidung einer dünnen BaRuO<sub>3</sub>-Schicht auf einem Si-Substrat mittels Schleuderverfahren

Zur Abscheidung einer dünnen BaRuO<sub>3</sub>-Schicht wurden 0.31572 g Bariummethoxid (43.5 Gew.% Ba) in 5 ml Methoxyethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.3171 g Ruthenium-nitrosyl-nitrat zugefügt. Die Lösung wurde durch einen Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2 µm filtriert. Die hergestellte Lösung wurde auf ein Si (100) Substrat aufgebracht, welches eine 0.5 µm dicke SiO<sub>2</sub> Schicht, hergestellt durch thermische Oxidation enthielt. Nach der Beschichtung wurde das Substrat auf einer Heizplatte bei 350 °C 3 Minuten thermisch behandelt. Zur Erreichung der gewünschten Schichtdicke wurde der Prozeß mehrmals wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 15

Abscheidung einer  $Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ -Schicht auf einer BaRuO<sub>3</sub> Schicht.

Zur Herstellung von Dünnschichtkondensatoren, welche eine gute Haftung zu Substraten wie z.B. Si/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Glas, Quarz zeigen wurde auf eine Si-Substrat mit einer 500 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht nach Ausführungsbeispiel 15 eine BaRuO<sub>3</sub>-Schicht abgeschieden. Darauf wurde eine entsprechend dem Ausführungsbeispiel 3 eine  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ -Schicht mittels Schleudern abgeschieden. Diese Beschichtung wurde eine Minute bei 650 °C gesintert. Auf diese Perowskit schicht wurde eine  $Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.65}Ti_{0.35}O_3$  Schicht im Sol-Gelverfahren abgeschieden. Für die Beschichtungslösung wurde entsprechend Ausführungsbeispiel 6 verfahren. Die Lösung wurde im Schleuderverfahren bei 2500 Umdrehungen pro Minute auf das oben vorpräparierte Substrat aufgebracht. Diese Beschichtung wurde eine Minute bei 650 °C gesintert.

Die Beschichtung mit einer  $Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ -Schicht wurde sechsmal wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 16

Abscheidung einer dünnen  $(RuO_x)_{0.7}(TiO_2)_{0.3}$ -Schicht auf einem Si-Substrat

Zu Abscheidung einer dünnen  $(RuO_x)_{0.7}(TiO_2)_{0.3}$ -Schicht wurden 0.3171 g Ruthenium-nitrosyl-nitrat und 0.1459 g Titan-tetra-n-butylat in 5ml 1-Propanol gelöst. Die Lösung wurde durch einen Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2µm filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si(10 0)-Substrat aufgebracht, welches eine 0.5µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht aufwies. Nach der Beschichtung wurde das Substrat auf eine Heizplatte bei 350 °C 3 Minuten thermisch behandelt. Zur Erreichung der gewünschten Schichtdicke wurde der Prozeß mehrmals wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 17

Abscheidung einer dünnen leitenden Schicht aus RuO<sub>x</sub> und Pt auf einem Si-Substrat

Zur Abscheidung einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht bestehend aus RuO<sub>x</sub> und metallischem Pt wurden 0.3171g Ruthenium-nitrosyl-nitrat und 0.1966g Platin-acetylacetonat in 8 ml Methoxyethanol gelöst. Die Lösung wurde durch einen Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2µm filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si(10 0)-Substrat aufgebracht, welches eine 0.5µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht aufwies. Nach der Beschichtung wurde das Substrat im Ofen bei 600 °C 1 Minute thermisch behandelt. Zur Erreichung der gewünschten Schichtdicke wurde der Prozeß mehrmals wiederholt.

#### Ausführungsbeispiel 18

Abscheidung einer dünnen leitenden Schicht aus RuO<sub>x</sub> und Pt auf einem Si-Substrat

Zur Abscheidung einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht bestehend aus RuO<sub>x</sub> und metallischem Pt wurden 0.3171g Ruthenium-nitrosyl-nitrat und 0.3044g Platin-hexa-fluoracetylacetonat in 8 ml Methoxyethanol gelöst. Die Lösung wurde durch einen Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2µm filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si(100)-Substrat aufgebracht, welches eine 0.5µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht aufwies. Nach der Beschichtung wurde das Substrat auf einer Heizplatte bei 350 °C 3 Minuten thermisch behandelt. Zur Erreichung der gewünschten Schichtdicke wurde der Prozeß mehrmals wiederholt. Danach wurde eine Endbehandlung im Ofen bei 650 °C durchgeführt.

**Ausführungsbeispiel 19**

Abscheidung einer dünnen leitenden Schicht aus RuO<sub>x</sub> und Pd auf einem Si-Substrat

Zur Abscheidung einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht bestehend aus RuO<sub>x</sub> und metallischem Pd wurden 0.3171g Ruthenium-nitrosyl-nitrat in 5 ml 1-Propanol gelöst. 0.09g Palladiumacetat wurden in 2ml Essigsäure gelöst. Die Palladium enthaltende Lösung wurde zu der Rutheniumlösung zugefügt. Die Pd-Ru-Lösung wurde durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2µm filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si(100)-Substrat aufgebracht, welches eine 0.5µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht aufwies. Nach der Beschichtung wurde das Substrat bei einer Temperatur von 550 °C 30 Minuten thermisch behandelt. Zur Erreichung der gewünschten Schichtdicke wurde der Prozeß mehrmals wiederholt. Danach wurde eine Endbehandlung im Ofen bei 600 °C angeschlossen.

**Ausführungsbeispiel 20**

Abscheidung einer dünnen leitenden Schicht aus RuO<sub>x</sub> und Pd auf einem Si-Substrat

Zur Abscheidung einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht bestehend aus RuO<sub>x</sub> und metallischem Pd wurden 0.3171g Ruthenium-nitrosyl-nitrat und 0.1520g Palladium-acetylacetonat in 8 ml Methoxyethanol gelöst. Die Lösung wurde durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2µm filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si(10 0)-Substrat aufgebracht, welches eine 0.5µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht aufwies. Nach der Beschichtung wurde das Substrat im Ofen bei 600 °C 1 Minute thermisch behandelt. Zur Erreichung der gewünschten Schichtdicke wurde der Prozeß mehrmals wiederholt.

**Ausführungsbeispiel 21**

Abscheidung einer dünnen leitenden Schicht aus RuO<sub>x</sub> und Pd auf einem Si-Substrat

Zur Abscheidung einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht bestehend aus RuO<sub>x</sub> und metallischem Pd wurden 0.3171g Ruthenium-nitrosyl-nitrat in 5 ml 1-Propanol gelöst. 0.11 53g Palladiumnitrat-Hydrat wurden in 0.144g 2-Ethyhexansäure gelöst. Die Palladium enthaltende Lösung wurde zu der Rutheniumlösung zugefügt und nach dem Vermischen durch ein Teflonfilter mit einer Porenweite von 0.2µm filtriert. Die so hergestellte Lösung wurde auf ein Si(100)-Substrat aufgebracht, welches eine 0.5µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht aufwies. Die erhaltene Schicht wurde bei einer Temperatur von

350 °C 5 Minuten thermisch behandelt. Der Be- schichtungsprozeß wurde mehrmals wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht war. Zur Nachbehandlung wurde das Teil im Ofen bei einer Temperatur von 600 °C 1 Minute behandelt.

**Ausführungsbeispiel 22**

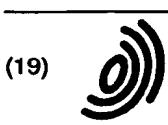
Abscheidung einer Pb(Sc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-Schicht auf einer RuO<sub>x</sub>-Elektrodenschicht

Zur Herstellung einer Pb(Sc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-Schicht bei 650 °C wurde zunächst auf ein Si-Substrat mit einer 500nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht eine 0.5µm dicke RuO<sub>x</sub>-Schicht wie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben abgeschieden. Darauf wurde entsprechend Ausführungsbeispiel 3 eine Keimschicht aus PbZr<sub>0.35</sub>Ti<sub>0.65</sub>O<sub>3</sub> mittels Schleuderverfahren abgeschieden. Diese Beschichtung wurde eine Stunde bei 550 °C gesintert. Auf diesen Untergrund wurde eine Pb(Sc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-Schicht im Sol-Gel-Verfahren abgeschieden. Für die Beschichtungslösung wurden 2.540g Tantalethoxid (44.5Gew.-%Ta) und 2.152g Scandiumacetylacetonat (12.95Gew.-% Sc) in Ethylenlykimonomethylether gelöst und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann abgekült; danach wurden 4.640 g Bleiacetat (64.1 Gew.-%Pb) zu der Scandium-Tantal-Lösung zugefügt und die Lösung 2 weitere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Lösung durch ein Teflonfilter filtriert und das Filtrat im Schleuderverfahren bei 2500 Umdrehungen pro Minute auf das oben präparierte Substrat aufgebracht. Diese Beschichtung wurde eine Stunde bei 600 °C im Sauerstoffstrom behandelt. Die Beschichtung mit der Blei-Scandium-Tantal-Lösung wurde 3 mal wiederholt. Zur thermischen Nachbehandlung wurde das Schichtpaket eine Stunde bei 650 °C im Sauerstoffstrom behandelt.

**Patentansprüche**

1. Elektronisches Dünnenschichtbauteil mit einem Substrat, mit Elektrodenschichten für Unterelektrode, Deckelektrode und gegebenenfalls ein oder mehreren Zwischenelektroden und mit funktionalen Zwischenschichten, wobei die Elektrodenschichten elektrisch leitende, oxidische Verbindungen enthalten, da durch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrodenschicht aus TiO<sub>x</sub> mit 1≤x≤2, EuO<sub>x</sub> mit 1≤x≤2, LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrVO<sub>3</sub>, Er<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> mit 0.65≤x≤0.92, RbWO<sub>3</sub>, Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>P<sub>8</sub>W<sub>32</sub>O<sub>112</sub> mit A=K, Rb,Tl, Na<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>W<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> mit x=0.64 und x-y=0.18, Na<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>, LaTiO<sub>3</sub>, CeTiO<sub>3</sub>, CaVO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>, SrCoO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, Ba-

- |  |    |   |
|--|----|---|
| RuO <sub>3</sub> , BaPbO <sub>3</sub> , SrMoO <sub>3</sub> , Sr <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>x</sub> BaCu <sub>5</sub> O <sub>13-x</sub> , La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4-δ</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> , Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+d</sub> , Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+d</sub> , Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , TlBa <sub>2</sub> CuO <sub>6+d</sub> , Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+d</sub> , La <sub>4</sub> BaCu <sub>6</sub> O <sub>15</sub> , Gd <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> VO <sub>3</sub> , CaCrO <sub>3</sub> , SrFeO <sub>3</sub> , EuNbO <sub>3</sub> , SrIrO <sub>3</sub> , CaMoO <sub>3</sub> , BaMoO <sub>3</sub> , Bi <sub>3</sub> Ru <sub>3</sub> O <sub>11</sub> , VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> , WO <sub>2</sub> , RhO <sub>2</sub> , PtO <sub>2</sub> , RuO <sub>x</sub> mit 1,5≤x<2, IrO <sub>x</sub> mit 1,5≤x≤2, SnO <sub>2-x</sub> , La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , La <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , M <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> mit M = Tm, Lu, M <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> mit M = Nd, Sm, Gd, Lu <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Pb <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Tl <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Pb <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Tl <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> , K <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub> , Rb <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub> , Tl <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub> , M <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mit M = Cu, Na, Mo <sub>17</sub> O <sub>47</sub> oder Tl <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub> oder aus physikalischen Mischungen und/oder festen Lösungen miteinander oder mit ≤ 50 Gew-% von weiteren Verbindungen oder Metallen besteht. | 5  | bei dem eine oder mehrere Elektrodenschichten durch Beschichten eines Substrates oder einer funktionellen Zwischenschicht mit echten Lösungen, Salen oder Suspensionen, die Ausgangsverbindungen für die elektrisch leitenden oxidischen Verbindungen in organischen Lösungsmitteln enthalten, mittels eines naßchemischen Depositionsverfahrens und anschließender thermischer Behandlung zur Bildung der elektrisch leitenden oxidischen Verbindungen erzeugt werden. |
| 2. Elektronisches Dünnschichtbauteil nach Anspruch 1,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die weiteren Verbindungen ReO <sub>3</sub> oder RuO <sub>2</sub> sind.  | 20 | 9. Verfahren nach Anspruch 8,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die Ausgangsverbindungen metallo-organische Verbindungen oder nitrat-, halogenid- oder hydroxidhaltige Verbindungen sind.  |
| 3. Elektronisches Dünnschichtbauteil nach Anspruch 1 und 2,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die weiteren Verbindungen TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> oder Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sind.   | 25 | 10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß das naßchemische Depositionsverfahren ein Schleuderverfahren ist.   |
| 4. Elektronisches Dünnschichtbauteil nach Anspruch 1 bis 3,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die weitere Verbindung SnO <sub>2</sub> ist.  | 30 | 11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die Beschichtung in mehreren Schichten aufgetragen wird.   |
| 5. Elektronisches Dünnschichtbauteil nach Anspruch 1 bis 4,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die Metalle Platin, Palladium, Iridium, Silber, Gold und/oder Kupfer oder deren Legierungen sind.   | 35 | 12. Verfahren nach Anspruch 11,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die Mehrfachschichten unterschiedliche Zusammensetzung haben.  |
| 6. Elektronisches Dünnschichtbauteil nach Anspruch 1 bis 5,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die funktionellen Zwischenschichten Perowskite enthalten.   | 40 | 13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die Beschichtung bei erhöhter Temperatur aufgetragen wird.   |
| 7. Elektronisches Dünnschichtbauteil nach Anspruch 1 bis 6,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß das Substrat aus Si, GaAs, Saphir, Glas, Quarz, ZrO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oder AlN besteht.  | 45 | 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13,<br><u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß die funktionellen Schichten mittels eines naßchemischen Depositionsverfahrens und anschließender thermischer Behandlung erzeugt werden.  |
| 8. Verfahren zur Herstellung eines elektronischen Dünnschichtbauteils nach Anspruch 1 bis 7.   | 50 |   |
|  | 55 |   |



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 689 249 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
10.09.1997 Patentblatt 1997/37(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01L 29/43, H01L 29/92,  
H01L 21/3205, H01L 41/22(43) Veröffentlichungstag A2:  
27.12.1995 Patentblatt 1995/52

(21) Anmeldenummer: 95201577.4

(22) Anmeldetag: 14.06.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB NL

(30) Priorität: 18.06.1994 DE 4421007

(71) Anmelder:  
 • Philips Patentverwaltung GmbH  
 22335 Hamburg (DE)  
 Benannte Vertragsstaaten:  
 DE  
 • Philips Electronics N.V.  
 5621 BA Eindhoven (NL)  
 Benannte Vertragsstaaten:  
 FR GB NL

(72) Erfinder:  
 • Klee, Mareike Katharine, Dr.,  
 c/o Philips  
 D-20097 Hamburg (DE)  
 • Brand, Hans-Wolfgang,  
 c/o Philips  
 D-20097 Hamburg (DE)  
 • Jungk, Hans-Otto,  
 c/o Philips  
 D-20097 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: Volmer, Georg, Dipl.-Ing. et al  
 Philips Patentverwaltung GmbH,  
 Röntgenstrasse 24  
 22335 Hamburg (DE)

## (54) Elektrodenschicht für elektronisches Bauteil und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft ein elektronisches Bauteil, z.B. diskrete Bauelemente oder multifunktionelle Mehrkomponentensysteme wie nichtflüchtige ferroelektrische Speicher, dynamische Schreib-Lese-Speicher mit wahlfreiem Zugriff, integrierte Kondensatoren, Dünnschichtaktuatoren, Dünnschichtwiderstände, piezoelektrische Sensoren, piezoelektrische Wandler, pyroelektrische Sensoren, elektrooptische Bauelemente oder Module mit integrierten passiven Bauelementen (ICM) mit einem Substrat, mit Elektrodenschichten für Unterelektrode, Deckelektrode und gegebenenfalls ein oder mehreren Zwischenelektroden und mit funktionellen Zwischenschichten, wobei die Elektrodenschichten elektrisch leitende, oxidische Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrodenschicht aus  $TiO_x$  mit  $1 \leq x \leq 2$ ,  $EuO_x$  mit  $1 \leq x \leq 2$ ,  $LiTi_2O_4$ ,  $LiV_2O_4$ ,  $SrVO_3$ ,  $Er_xNbO_3$  mit  $0,65 \leq x \leq 0,92$ ,  $RbWO_3$ ,  $Na_xWO_3$ ,  $A_2P_8W_{32}O_{112}$  mit  $A=K, Rb, Tl$ ,  $Na_xTa_{1-y}O_3$  mit  $x=0,64$  und  $x-y=0,18$ ,  $Na_{1-x}Sr_xNbO_3$ ,  $LaTiO_3$ ,  $CeTiO_3$ ,  $CaVO_3$ ,  $La_{1-x}Sr_xVO_3$ ,  $SrCoO_3$ ,  $CaRuO_3$ ,  $SrRuO_3$ ,  $BaRuO_3$ ,  $BaPbO_3$ ,  $SrMoO_3$ ,  $Sr_{0,5}La_{0,5}O_3$ ,  $La_4BaCu_5O_{13-x}$ ,  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,  $\delta$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ ,  $Bi_2Sr_2CuO_{6+d}$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$ ,  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ ,  $TlBa_2CuO_{6+d}$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$ ,  $La_4BaCu_6O_{15}$ ,  $Gd_{1-x}Sr_xVO_3$ ,  $CaCrO_3$ ,  $SrFeO_3$ ,  $EuNbO_3$ ,  $SrIrO_3$ ,  $CaMoO_3$ ,  $BaMoO_3$ ,

$Bi_3Ru_3O_{11}$ ,  $VO_2$ ,  $CrO_2$ ,  $MoO_2$ ,  $WO_2$ ,  $RhO_2$ ,  $PtO_2$ ,  $RuO_x$  mit  $1,5 \leq x \leq 2$ ,  $IrO_x$  mit  $1,5 \leq x \leq 2$ ,  $SnO_{2-x}$ ,  $La_3Ni_2O_7$ ,  $La_3Ni_3O_{10}$ ,  $M_2V_2O_{7-x}$  mit  $M=Tm$ ,  $Lu$ ,  $M_2Mo_2O_7$  mit  $M=Nd, Sm, Gd$ ,  $Lu_2Ru_2O_7$ ,  $Pb_2Ru_2O_7$ ,  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $Pb_2Os_2O_7$ ,  $Tl_2Os_2O_7$ ,  $Pb_2Ir_2O_2$ ,  $Tl_2Rh_2O_{7-x}$ ,  $K_{0,3}MoO_3$ ,  $Rb_{0,3}MoO_3$ ,  $Tl_{0,3}MoO_3$ ,  $M_xV_2O_5$  mit  $M=Cu, Na, Mo_{17}O_{47}$  oder  $Tl_2O_{3-x}$  oder aus physikalischen Mischungen und/oder festen Lösungen miteinander oder mit  $\leq 50$  Gew.-% von weiteren Verbindungen oder Metallen besteht. Diese Elektrodenschicht zeichnet sich durch eine verbesserte Haftung aus und passiviert sich nicht. Ein verbessertes Verfahren zu ihrer Herstellung ist angegeben.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 20 1577

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 93 21637 A (CERAM INC ;SHARP KK (JP); VIRGINIA POLYTECHNIC INST AND (US)) 28.Oktober 1993 * Seite 5, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 25 * * Seite 8, Zeile 5 - Zeile 14 *	1,6-9,14	H01L29/43 H01L29/92 H01L21/3205 H01L41/22
D,X	EP 0 495 114 A (SEIKO EPSON CORP) 22.Juli 1992 * Ansprüche 1,2 *	1,6	
P,X	EP 0 609 081 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 3.August 1994 * Anspruch 5 *	1,2,6,7	
X	US 5 164 808 A (EVANS JR JOSEPH T ET AL) 17.November 1992 * Ansprüche 1-3 *	1,6	
X	APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 63, Nr. 18, 1.November 1993, Seiten 2570-2572, XP000408709 EOM C B ET AL: "FABRICATION AND PROPERTIES OF EPITAXIAL FERROELECTRIC HETOSTRUCTURES WITH (SRRU03) ISOTROPIC METALLIC OXIDE ELECTRODES" * Seite 2570, Spalte 1, Absatz 2 - Spalte 2, Absatz 3 *	1,6,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
X	APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 52, Nr. 2, 11.Januar 1988, USA, Seiten 160-162, XP002034533 M.E.GROSS ET AL.: "VERSATILE NEW METALORGANIC PROCESS FOR PREPARING SUPERCONDUCTING THIN FILMS" * Seite 160, Spalte 1, Absatz 3 - Seite 161, Spalte 1, Absatz 2 * * Seite 162, Spalte 1, Absatz 2 *	8-11,14	H01L C23C
<p><b>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</b></p>			
Rechercheur <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>7.Juli 1997</b>	Prüfer <b>Schuermans, N</b>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze L : älteres Patentskript, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument E : aus anderem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
<b>EPO FORM 1501/01 (PC001)</b>			